

甲 乙 稟議書

決裁No 13 東応裁第 529 号

関 金	寛 長	社 長	副 社 長	専 務	管理本部長	営業本部長	材 料 事業本部長	7・ロビス機器 事業本部長	決裁権者 開発本部長	常務取締役	
(印)	(印)	(印)	(印)				(印)	(印)	(印)	(印)	
副社長							知的財産 管理部長	決 裁			12年8月2日
(印)							(印)	認可 条件付 認可			保留 否認
受付	12年8月-1日				総務部長		受 付	決裁者付記事項			
起 案 部 門	先端材料部				(印)	(印)	(印)				
起 案	12年7月26日 No 12-104				稟議者		起案者				
					(印)	(印)	(印)				

国内特許出願の件

ジビニルエーテルと有機酸、有機アミンを含むkrf
ポジリストがサーマルフロープロセスに有効であり、この
技術を権利化するため、国内特許出願致したく稟申
致します。

記

発明の名称：ポジ型レジスト組成物

出願人：東京応化工業(株)

発明者：新田和行、佐藤和史、川名大助
嶋谷聡費用概算：約35万円(出願時)、約35~80万円
(審査請求後)

予算番号

添付書類

発明概要書

回議者付記事項

新規特許出願概略

1. 発明の名称（仮称）：

ポジ型レジスト組成物

2. 特許請求の範囲（案）：

① (A) (a-1)フェノール性水酸基又はカルボキシル基の水素原子が酸解離性基で置換された単位と(a-2)ヒドロキシスチレン単位を含む重合体からなる基材樹脂成分；

(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物；

(C) ポジ型レジスト膜を形成する露光前の加熱により(A)成分と架橋可能なジビニルエーテル化合物；

(D) 塩基性を呈する含窒素官能基有さず、酸無水物を除く有機カルボン酸及び

(E) 有機アミン

を含有してなるポジ型レジスト組成物。

② (C)成分、(D)及び(E)成分の含有量がそれぞれ(A)100重量部に對し、(C)成分0.1～25重量部、(D)成分0.01～5重量部であり、かつ(E)成分0.01～1重量部である請求項①記載のポジ型レジスト組成物。

③ (A)成分の酸解離性基が低級アルコキシアルキル基、第3級アルコキシカルボニル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基、第3級アルキル基、環状エーテル基から選ばれる少なくとも一つである請求項①又は②記載のポジ型レジスト組成物。

④ (A)成分が(A1)水酸基の水素原子がアルコキシアルキル基からなる酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位とヒドロキシスチレン単位を含む重合体及び(A2)水酸基の水素原子が第3級アルコキシカルボニル基、第3級アルキル基及び環状エーテル基から選択される酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位とヒドロキシスチレン単位を含む重合体の混合物からなり、(A1)と(A2)の重量比が2：8乃至9：1である請求項③記載のポジ型レジスト組成物。

⑤ (D)成分が飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸及び芳香族カルボン酸から選択される少なくとも1種である請求項①乃至④のいずれか1項記載のポジ型レジスト組成物。

⑥ (D)成分がマレイン酸、マロン酸、ドデカン酸及びサリチル酸から選択される少なくとも1種である請求項⑤記載のポジ型レジスト組成物。

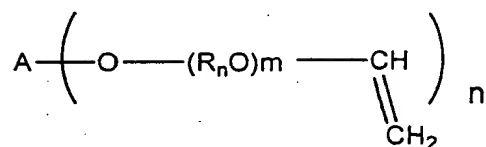
⑦ (E)成分が2級又は3級の脂肪族アミンである請求項①乃至⑥のいずれか1項記載のポジ型レジスト組成物。

⑧ (E)成分が第3級のアルカノールアミンである請求項⑦記載のポジ型レジスト組成物。

⑨ (C)成分が次の一般式(I)で表されるジビニルエーテル化合物である請求項

①乃至⑧のいずれか1項記載のポジ型レジスト組成物。

(I)



(式中Aは2～5個の有機基を意味し、R_nは低級アルキレンオキシ基を意味し、mは0～5の整数、nは2～5の整数を意味する)

⑩ 一般式(I)におけるAが鎖状又は環状の炭素数1から6のアルキレン基を意味し、mは0であり、nが2又は3である請求項⑨記載のポジ型レジスト組成物。

⑪ 請求項①乃至⑩のいずれかのポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し乾燥してレジスト膜を設ける工程、

マスクパターンを介して該レジスト膜を露光する工程、

露光後の該レジスト膜を露光後加熱処理する工程及び

アルカリ現像する工程を経てレジストパターンを形成した後、加熱してレジストパターンをフローさせることにより、レジストパターンサイズを現像後のサイズより小さくする工程からなるレジストパターン形成方法。

⑫ 請求項①乃至⑩のいずれか記載のポジ型レジスト組成物であって、形成されたレジストパターンの温度当りの寸法変化量が15 nm/℃以下であるポジ型レジスト組成物。

3. 従来の技術と本発明の目的

近年、化学増幅型ポジ型レジストは従来のナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを感光剤としノボラックを基剤樹脂とする非化学増幅型のポジレジストに比べ解像性、感度に優れることから多数の提案がなされ、既にデザインルール0.25 μm～0.18 μmプロセスで実用化されている。そして今日では、半導体素子の集積度はますます高まり、デザインルール0.15 μm付近のLSIの量産が急ピッチで進められている。

これに伴いKrFエキシマ用レジストには、0.12～0.18 μm程度のラインアンドスペースパターン、ホールパターン、孤立パターンなどの各種レジストパターンが要望されている。

また、特開平6-148889号公報、特開平6-230574号公報、特開平8-62844号公報及び特開平9-274320号公報には、いわゆるクロスリンクタイプと称される、化学増幅型のポジレジストにジビニルエーテル化合物を添加したレジスト発明が提案されている。

これらの発明は、このようなレジストを基板上に塗布、乾燥しレジスト膜を形成する(プレベーク)際に、ジビニルエーテル化合物と基材樹脂成分が熱架橋し、次いで

露光とこれに続く加熱（P E B）処理により、酸発生剤から発生した酸が酸解離性基及びプレバーク時に形成された架橋を分解するためアルカリ現像液に対する露光部と未露光部のコントラストが向上し、高解像性及び耐ドライエッチング性に優れるレジストパターンが得られる。

しかしながら、このような効果を有する半面、経時安定性が悪いという問題がある。該経時安定性とは、レジスト組成物調整時の解像性、レジストパターン形状、感度などが数時間経過後には劣化するという問題である。

また、近年サーマルフロープロセスと称される、通常の露光、露光後加熱、ある関現像のリソグラフィーを得てレジストパターンを形成した後、レジストパターンを加熱によりフローさせ、現像後のレジストパターンサイズより微細化したレジストパターンを形成することにより、半導体素子の微細化を一段を進めるプロセスがある（特開2000-188250号公報）。

該サーマルフロープロセスは既存のレジスト材料を用いて微細化を行えるために高額な投資をすることなく微細化が行えるという長所がある。しかしながら、現像後のレジストパターンを熱でフローさせ、レジストパターンサイズを小さくする際に温度におけるレジストパターンサイズの変化量を厳しくコントロールする必要がある。これまで提案されている化学増幅型レジストでは、このようなサーマルフロープロセスに適した満足するものは得られていない。

従って、本発明においては、上記した経時安定性の問題が改善されたポジ型レジスト組成物の提供を目的とする。

すなわち、上記クロスリンクタイプの長所である解像性及び耐エッチング性に優れるという効果を維持しつつ、レジスト調整時の解像性、レジストパターン形状及び感度が経時的に変化にくいポジ型レジスト組成物の提供を目的とする。

また、本発明の他の目的は、サーマルフロープロセスに適合した温度当たりのレジストパターンサイズの変化量が小さいポジ型レジスト組成物の提供を目的とする。

4. 目的達成のための手段

従来知られている（A）（a-1）フェノール性水酸基又はカルボキシル基の水素原子が酸解離性基で置換された単位と（a-2）ヒドロキシスチレン単位を含む重合体からなる基材樹脂成分、（B）放射線の照射により酸を発生する化合物及び（C）ポジ型レジスト膜を形成する露光前の加熱により（A）成分と架橋可能なジビニルエーテル化合物を含有してなるポジ型レジスト組成物において、（D）塩基性を呈する含窒素官能基有さず、酸無水物を除く有機カルボン酸と（E）有機アミンを併用することで本発明の目的を達成した。

5. 構成成分の説明

(A) 成分について

(a-1) フェノール性水酸基又はカルボキシル基の水素原子が酸解離性基で置換された単位と(a-2)ヒドロキシスチレン単位を含む重合体とは、酸解離性基がアルカリに対する溶解抑制能を有し、露光前はアルカリに対して不溶であるが、露光後露光部では酸発生剤から発生した酸の作用により酸解離性基が解離しアルカリ水溶液への溶解度が増大する重合体である。

このような重合体は、これまで化学増幅型のポジレジストの基剤樹脂成分や溶解抑制ポリマーとして既に多種多様なものが知られており特に限定されない。

適度なアルカリ溶解性、基板との密着性、耐熱性を考慮すると少なくとも(a-1)フェノール性水酸基又はカルボキシル基の水素原子が酸解離性基で置換された単位と及び(a-2)ヒドロキシスチレン単位を含む重合体であることが必要である。

酸解離性基についても既に化学増幅型のポジレジストにおいて、多種多様なものが知られており特に限定されないが、酸解離性、耐熱性、パターン形状を考慮するとアルコキシアルキル基、第3級アルコキシカルボニル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基、第3級アルキル基及び環状エーテル基などが好ましい。

アルコキシアルキル基としては、1-エトキシ-1-エチル基、1-メトキシ-1-プロピル基などのような低級のアコキシアルキル基が挙げられる。

第3級アルコキシカルボニル基としては、tert-ブトキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基などが挙げられる。

第3級アルコキシカルボニルアルキル基としては、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-ブトキシカルボニルエチル基、tert-アミルオキシカルボニルメチル基、tert-アミルオキシカルボニルエチル基などが挙げられる。

第3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基などが挙げられる。

環状エーテル基としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などが挙げられる。

より具体的には、次のようなものが挙げられる。

・(I) 水酸基の水素原子の10～60モル%が低級アルコキシアルキル基、第3級アルコキシカルボニル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基、環状エーテル基から選ばれる少なくとも一つの酸解離性基で置換されたポリヒドロキシスチレン。

・(II) 水酸基の水素原子が第3級アルキルオキシカルボニル基、第3級アルキル基及び環状エーテル基から選択される酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49%、水酸基の水素原子がアルコキシアルキル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49%及びヒドロキシスチレン単位2～80%の共重合体。

・(III) カルボキシル基の水素原子が酸解離性基で置換された(メタ)アクリル酸エステル単位とヒドロキシスチレン単位とスチレン単位を含む重合体

(I) の具体例としては、

- ・ (I-1) 水酸基の水素原子の10～60モル%が1-エトキシエチル基で置換されたポリヒドロキシスチレン。
- ・ (I-2) 水酸基の水素原子の10～60モル%がtert-ブトキシカルボニル基で置換されたポリヒドロキシスチレン。
- ・ (I-3) 水酸基の水素原子の10～60モル%がtert-ブトキシカルボニルメチル基で置換されたポリヒドロキシスチレン。
- ・ (I-4) 水酸基の水素原子の10～60モル%がtert-ブチル基で置換されたポリヒドロキシスチレン。
- ・ (I-5) 水酸基の水素原子の10～60モル%がテトラヒドロピラニル基で置換されたポリヒドロキシスチレン
- ・ (I-6) 水酸基の水素原子の10～60モル%がテトラフラニル基で置換されたポリヒドロキシスチレンなどが挙げられる。

(II) の具体例としては、

- ・ (II-1) 水酸基の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49%、水酸基の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49%及びヒドロキシスチレン単位2～80%の共重合体。
- ・ (II-2) 水酸基の水素原子がtert-ブチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49%、水酸基の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49%及びヒドロキシスチレン単位2～80%の共重合体。
- ・ (II-3) 水酸基の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49%、水酸基の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49%及びヒドロキシスチレン単位2～80%の共重合体などが挙げられる。

(III) の具体例としては、

- ・ カルボキシル基の水素原子がtert-ブチル基で置換された(メタ)アクリル酸エステル単位2～30モル%とヒドロキシスチレン単位40～80モル%とスチレン単位10～40モル%を含む重合体。
- ・ カルボキシル基の水素原子が1-エチルシクロヘキシル基で置換された(メタ)アクリル酸エステル単位2～30モル%とヒドロキシスチレン単位40～80モル%とスチレン単位10～40モル%を含む重合体。

このような重合体の重量平均分子量としては、一般に2000～50000、好ましくは5000～25000である。

また、このような重合体の分子量分布(M_w/M_n)は特に限定されないが、通常1.0～5.0の範囲にあり、分子量分布が小さいほど、解像性、耐熱性が向上する

ことから、1. 0～2. 0の範囲が好ましい。

これらの各重合体又は共重合体は1種又は2種以上の混合物を用いてもよいが、中でも特に上記(I-1)のような(A1)水酸基の水素原子がアルコキシアルキル基からなる酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位とヒドロキシスチレン単位を含む重合体と(I-4)及び(I-5)の群から選択される(A2)水酸基の水素原子が第3級アルキル基及び環状エーテル基から選択される酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位とヒドロキシスチレン単位を含む重合体の混合物からなり、(A1)と(A2)の重量比が1:9乃至9:1重量比、好ましくは4:6乃至9:1の混合物が特に、高解像性、レジストパターン形状に優れ好ましい。

(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物としては、化学増幅型の酸発生剤として多数のものが提案されているので、特に限定されずこれらから任意に選択して用いればよい。

中でも好ましい酸発生剤としてはジアゾメタン系酸発生剤、炭素数1～15のアルキルスルホン酸をアニオンとするオニウム塩である。

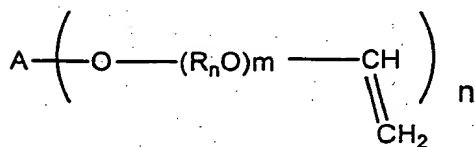
(C) 成分について

ポジ型レジスト膜を形成する露光前の加熱により(A)成分と架橋可能なジビニルエーテル化合物とは、化学増幅型のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布、乾燥しレジスト膜を形成する、いわゆるプレバークの際に、該ジビニルエーテル化合物と基材樹脂成分が熱架橋し得るものであれば特に限定されるものではない。

このような化合物は従来技術に挙げた先行技術文献に多数記載されており、これらの中から任意に用いることができる。

なかでも、高解像性、レジストパターン形状を考慮すると、次の一般式(I)で表されるジビニルエーテル化合物が好ましい。

(I)



(式中Aは2～5価の有機基を意味し、R_nは低級アルキレンオキシ基を意味し、mは0～5の整数、nは2～5の整数を意味する)

特開平9-274320号公報【0029】～【0036】に記載

特には、式(I)におけるAがメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基、ヘプチレン基などの炭素数1から6の2価の鎖状又は環状のアルキレン基、又はこのようなアルキレン基から更に1個の水素原子を除いた3価の有機基であり、mは0であり、nが2又は3である

化合物が好ましい。

具体的には、

エチレングリコールジビニルエーテル、
トリエチレングリコールジビニルエーテル、
1, 3-ブタンジオールジビニルエーテル、
テトラメチレングリコールジビニルエーテル、
ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、
トリメチロールプロパントリビニルエーテル、
トリメチロールエタントリビニルエーテル、
ヘキサジオールジビニルエーテル、
1, 4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、
テトラエチレングリコールジビニルエーテル、
ペンタエリスリトールジビニルエーテル、
ペンタエリスリトールトリビニルエーテルなどが挙げられる。

(D) 成分について

塩基性を呈する含窒素官能基有さず、酸無水物を除く有機カルボン酸とは、アミノ酸のようなカルボキシル基を有する含窒素化合物及び環状のカルボン酸無水物を除く有機カルボン酸である。

塩基性を呈する含窒素官能基とは、有機カルボン酸の有する酸性度を大きく低下させるようなアミノ基、イミノ基などの塩基性官能基であり、このような塩基性官能基を有すると経時安定性が悪化する。また、酸無水物は、レジスト溶剤に溶解しにくく、また他の成分との相溶性も悪いので、現像後ディフェクトの原因となり好ましくない。

従って、本発明の有機カルボン酸とは、基本的にカルボキシル基1つ以上を有し、該有機カルボン酸の酸性度を大きく損なわない官能基、例えばヒドロキシル基、ニトロ基などの酸性基は有してもよく、またレジスト溶剤と他の成分との相溶性に優れるものである。

具体的には、飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、オキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、ケトカルボン酸、芳香族カルボン酸などを挙げることができるが、特に限定されるものではない。

飽和脂肪族カルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ドデカン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸などの1価又は多価カルボン酸が挙げられる。

不飽和脂肪族カルボン酸としては、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブテン酸、メタクリル酸、4-ペンテン酸、プロピオール酸、2-ブチン酸、マレイ

ン酸、フマル酸、アセチレンカルボン酸などが挙げられる。

脂環式カルボン酸としては、1, 1-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 1-シクロヘキシルジ酢酸などが挙げられる。

オキシカルボン酸としては、オキシ酢酸、アルコキシカルボン酸としては、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、ケトカルボン酸としては、ピルビン酸が挙げられる。

芳香族カルボン酸としては、p-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-3-ニトロ安息香酸、2-ニトロ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの水酸基、ニトロ基などの置換基を有する芳香族カルボン酸が挙げられる。

これらのカルボン酸の中では、マレイン酸、マロン酸、ドデカン酸、1, 1-シクロヘキサンジカルボン酸、サリチル酸のような飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸及び芳香族カルボン酸から選択される少なくとも1種が適当な酸性度とレジスト溶剤に対する溶解性に優れるので好ましい。

(E) 成分について

脂肪族アミンとしては、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリn-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリn-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリtert-ブチルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミンなど2級又は3級アミンが挙げられる。

芳香族アミンとしては、ベンジルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、o-メチルアニリン、m-メチルアニリン、p-メチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、ジフェニルアミン、ジ-p-トリルアミンなどが挙げられる。

複素環式アミンとしては、ピリジン、o-メチルピリジン、o-エチルピリジン、2, 3-ジメチルピリジン、4-エチル-2-メチルピリジン、3-エチル-4-メチルピリジンなどが挙げられる。

これらの中で、脂肪族アミンが、中でもジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミンなどのアルカノールアミンが好ましい。

本発明の特徴は(C)、(D)成分及び(E)成分の併用にある。これらを併用することにより、経時安定性の問題が解決される。

すなわち、本発明者らは、経時安定性の問題は(C)成分のビニル基にあると推測し、該基がレジスト溶液として保管中の重合が、解像性、レジストパターン形状及び

感度が経時的に変化させる原因ではないかと考え、該基のビニル基の重合を防止するためには、(C)成分と(E)成分の併用が効果的であることを見いだしたものである。

また、後述する本発明方法においても(C)、(D)成分及び(E)成分の併用により、サーマルフロー工程で一段とレジストパターンの架橋が進み高分子量化が起こり、高い耐ドライエッチング性がえられるうえ、温度当りのレジストパターンサイズの変化量が小さいという優れた効果を奏する。なお、本発明のポジ型レジスト組成物は、該変化量であらわすことができ、その値は $15\text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $10\text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは、 $5\text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。

従って、(C)、(D)及び(E)成分の効果的な配合量は、それぞれ(A)100重量部に対し、(C)成分0.1~25重量部、好ましくは、1~15重量部、(D)成分0.01~5重量部、好ましくは、0.05~1重量部であり、かつ(E)成分0.01~1重量部、好ましくは、0.05~0.7重量部である。

パターン形成方法について

本発明のパターン形成方法は、

(イ)本発明のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し乾燥してレジスト膜を設ける工程、

(ロ)マスクパターンを介して該レジスト膜を露光する工程、

(ハ)露光後の該レジスト膜を露光後加熱処理する工程及び

(ニ)アルカリ現像する工程

を経てレジストパターンを形成した後、

(ホ)加熱してレジストパターンをフローさせることにより、レジストパターンサイズを現像後のサイズより小さくする工程

からなるレジストパターン形成方法である。

これらの工程は何れも通常行われている工程で良い。一般に(イ)工程における塗布は回転塗布法が用いられ、乾燥温度は $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ で $30\sim 120$ 秒間である。

(ハ)工程における加熱処理は、ホットプレート上で $90\sim 150^{\circ}\text{C}$ で $30\sim 120$ 秒間である。(ホ)工程における加熱処理はホットプレート上で $110\sim 180^{\circ}\text{C}$ で $30\sim 180$ 秒間である。

6. 実施例及び比較例

なお、ポジ型レジスト組成物の諸物性は次のようにして求めた。

(1) 感度：

レジスト調整後24時間経過後の試料をスピナーを用いて反射防止膜SWK-EX2(東京応化工業株式会社製)が $0.12\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚に設けられたシリコンウ

エーハ上に塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥して膜厚0.5 μm のレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置FPA-3000EX3（キャノン社製）を用いて、KrFエキシマレーザーを1 mJ/cm^2 ずつドーズ量を加え露光したのち、110℃、90秒間のPEB (POST EXPOSURE BAKE)を行い、2.38 wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥したとき、現像後の露光部の膜厚が0となる最小露光時間を感度として mJ/cm^2 （エネルギー量）単位で測定した。

（2）レジストパターン形状：

上記（1）と同様の操作により得られたラインアンドスペース0.25 μm レジストパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）写真により、その形状を評価した。矩形状のものをA、テーパー形状をB、トップが丸みを帯び裾引きの形状をCとして評価した。

（3）解像度：

上記（1）と同様の操作により得られたラインアンドスペースパターンの限界解像度を調た。

（4）サーマルフロー特性：

上記（1）と同様の操作により得られたコンタクトホール0.25 μm レジストパターンを加熱し、0.15 μm まで細くした。そして形成された0.15 μm のレジストパターンのフローレート（1℃当たりのレジストパターンサイズの変化量）を $\text{nm}/\text{℃}$ であらわし、5 $\text{nm}/\text{℃}$ 以下を◎、5を超え15 $\text{nm}/\text{℃}$ 以下を○、15 $\text{nm}/\text{℃}$ を超える場合を×として評価した。

（5）経時安定性：

上記（1）～（3）について、試料をレジスト調整後24日間経過後の試料に代えた以外は、同様にして（1'）感度、（2'）レジストパターン形状及び（3'）解像度を調べた。

実施例1（EV+t-boc）

（A1）水酸基の水素原子の39モル％が1-エトキシエチル基で置換された重量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン

75重量部

（A2）水酸基の水素原子の36モル％がtert-ブトキシカルボニル基で置換された重量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン

25重量部

ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン

5重量部

1. 4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、

5 重量部

サリチル酸

0. 1 重量部

トリエチルアミン

0. 2 重量部

、及びをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 490 重量部に溶解したのち、このものを孔径 0. 2 μm のメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

このものについての上記特性を評価した結果を第 1 表に示す。

実施例 2 (EV 単独)

実施例 1 において、(A 2) 成分を用いず (A 1) 成分 100 重量部とした以外は実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、次いで上記特性を評価した。その結果を第 1 表に示す。

実施例 3 (EV + THP)

実施例 1 において、(A 1) と (A 2) 成分を次のように代えた実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、次いで上記特性を評価した。その結果を第 1 表に示す。

(A 1) 水酸基の水素原子の 39 モル%が 1-エトキシエチル基で置換された重量平均分子量 10, 000、分散度 1. 2 のポリヒドロキシスチレン

_____ 重量部

(A 3) 水酸基の水素原子の 30 モル%がテトラヒドロピラニル基で置換された重量平均分子量 10, 000、分散度 1. 2 のポリヒドロキシスチレン

_____ 重量部

実施例 4 (EV + tert-ブチル)

実施例 1 において、(A 1) と (A 2) 成分を次のように代えた実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、次いで上記特性を評価した。その結果を第 1 表に示す。

(A 1) 水酸基の水素原子の 39 モル%が 1-エトキシエチル基で置換された重量平均分子量 10, 000、分散度 1. 2 のポリヒドロキシスチレン

_____ 重量部

(A 3) 水酸基の水素原子の _____ モル%が tert-ブチル基で置換された重量平均分子量 10, 000、分散度 1. 2 のポリヒドロキシスチレン

実施例 5 (HAER)

実施例 1 において、(A 1) と (A 2) 成分を次のように代えた実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、次いで上記特性を評価した。その結果を第 1 表に示す。

重量平均分子量 10,000 のヒドロキシスチレン 65 モル% と スチレン 20 モル% と *tert*-ブチルアクリレート 15 モル% の共重合体

60 重量部

重量平均分子量 10,000 のヒドロキシスチレン 75 モル% と スチレン 20 モル% と *tert*-ブチルアクリレート 5 モル% の共重合体

40 重量部

比較例 1

実施例 1 において、サリチル酸を省いた以外は、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、次いで上記特性を評価した。その結果を第 1 表に示す。

比較例 2

実施例 1 において、トリエチルアミンを省いた以外は、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、次いで上記特性を評価した。その結果を第 1 表に示す。

比較例 3

実施例 2 において、サリチル酸を省いた以外は、実施例 2 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、次いで上記特性を評価した。その結果を第 1 表に示す。

比較例 4

実施例 2 において、トリエチルアミンを省いた以外は、実施例 2 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、次いで上記特性を評価した。その結果を第 1 表に示す。

比較例 5

実施例 1 において、1,4-シクロヘキサジオールジビニルエーテルを省いた以外は実施例 1 と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製し、次いで上記特性を評価した。その結果を第 1 表に示す。

表 1

実施例 ／比較例	感 度 (mJ/cm ²)		レジストパターン 形状		解像度 (μm)		耐エッチング性
	(1)	(1')	(2)	(2')	(3)	(3')	
実施例 1	45	45	矩形	矩形	0.19	0.19	◎
実施例 2	47	47	矩形	矩形	0.18	0.18	○
実施例 3	45	45	矩形	矩形	0.19	0.19	◎
実施例 4	45	45	矩形	矩形	0.20	0.20	◎
実施例 5	25	25	矩形	矩形	0.19	0.19	◎
比較例 1	30	35	逆テ-ハ° -形状	逆テ-ハ° -形状	0.24	0.24	○
比較例 2	20	33	台形状	台形状	0.25	0.25	○
比較例 3	20	25	逆テ-ハ° -形状	逆テ-ハ° -形状	0.23	0.23	×
比較例 4	18	28	台形状	台形状	0.23	0.23	×
比較例 5	35	35	矩形	矩形	0.20	0.21	△

以上